

PATENT

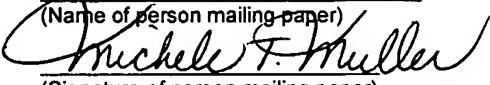
CERTIFICATE OF MAILING (37 CFR 1.8)

IFW

I hereby certify that this paper (along with any paper referred to as being transmitted therewith) is being deposited with the U.S. Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, Alexandria, VA 22313-1450

Date: May 17, 2006

Michele Muller
(Name of person mailing paper)


(Signature of person mailing paper)

PATENT

Attorney Docket No. FR-AM1882 NP

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: PRADEL, J. et al

Group Art Unit: 1773

Serial No.: 10/662,146

Examiner: JACKSON, Monique R.

Filed: September 12, 2003

For: COEXTRUSION TIE BASED ON COGRAFTED METALLACENE
POLYETHYLENE AND LLDPE ON SBS AND ON PE

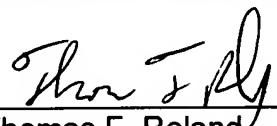
CERTIFIED COPY OF FRENCH PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicants submit herewith the Certified Copy of the French Priority Document, FR02.11438 dated 09/16/2002.

Respectfully submitted,


Thomas F. Roland,
Attorney for Applicants
Reg. No. 42,110
(215) 419-7314
CUSTOMER NO. 31684

Date: May 17, 2006



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

23 SEP. 2004
Fait à Paris, le

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine PLANCHE', is written over a stylized oval underline.

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

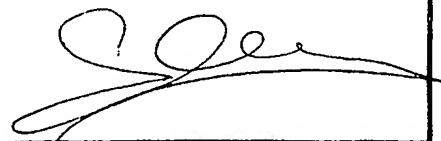
Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

03 540 W/200899

Réservé à l'INPI				
REMISE DES PIÈCES DATE 20 OCT 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0312221 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 20 OCT. 2003		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ATOFINA Mr Henry NEEL - Département Propriété Industrielle 4/8, Cours Michelet La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX		
Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> AM 1983 HN/CB				
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie				
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes		
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <input type="checkbox"/> <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____ / _____ / _____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date _____ / _____ / _____				
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____ / _____ / _____				
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) STRUCTURES MULTICOUCHEES POLYAMIDE / POLYURETHANE POUR ARTICLES DECORES				
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____ N° Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____ N° Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____ N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »		
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »		
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF		ATOFINA S.A. 1 3 . 1 . 9 . 6 . 3 . 2 . 7 . 9 . 0 1 1		
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet		
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX	
Pays		FRANCE		
Nationalité		FRANCAISE		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.49.00.80.80		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.49.00.80.87		

REMISE DES PIÈCES		Réervé à l'INPI
DATE	20 OCT 2003	
LIEU	75 INPI PARIS	
N° D'ENREGISTREMENT	0312221	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		

DB 540 W /260899

6 MANDATAIRE			
Nom		NEEL	
Prénom		Henry	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		10633	
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.80.65	
N° de télécopie (facultatif)		01.49.00.80.87	
Adresse électronique (facultatif)		henry-andre.neel@atofina.com	
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui	<input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques	
		<input type="checkbox"/> Oui	
		<input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques	
		<input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (<i>joindre un avis de non-imposition</i>)	
		<input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (<i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i>)	
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
Henry NEEL			

5 STRUCTURES MULTICOUCHES POLYAMIDE / POLYURÉTHANE POUR ARTICLES DÉCORÉS

[Domaine de l'invention]

La présente invention concerne des structures multicouches polyamide / polyuréthane thermoplastique (TPU) pour articles décorés. Elles se présentent sous forme de film ou de plaque (on utilise habituellement le terme film jusqu'à une épaisseur de 0,5 mm environ et le terme plaque au delà). Ces structures peuvent être collées par exemple par pressage à chaud sur un article tel qu'un ski, la couche de polyamide étant à l'extérieur. Dans ce cas la couche de polyamide forme le dessus du ski. Avant le collage de la structure polyamide / TPU le ski peut être préalablement décoré sur le dessus (c'est à dire sur la partie opposée à la semelle qui glisse sur la neige) ainsi après le collage de la structure polyamide / TPU, et si la couche de TPU est translucide ou transparente, on voit le décor. On peut aussi après le collage de la structure polyamide / TPU sur le ski décorer le ski par sublimation d'encre dans la couche de polyamide. On peut aussi combiner ces deux modes de décoration.

Selon une autre forme les structures polyamide / TPU peuvent être collées sur une mousse de polyuréthane, la structure obtenue est utile par exemple pour faire chaussures de sport.

Selon une autre forme les structures polyamide / TPU peuvent être collées sur du polyuréthane rigide, la structure obtenue est utile par exemple pour faire différents objets.

[L'art antérieur et le problème technique]

Les brevets **US 5616418** et **US 5506310** décrivent une structure constituée successivement d'une couche de polyamide, d'une couche d'un mélange de polyamide élastomère et de polyoléfine greffée et d'une couche qui peut être en bois, en métal, en époxy ou en polyuréthane. Cette structure peut être un ski c'est à dire que la couche en époxy ou en polyuréthane n'est pas une couche thermoplastique mais est l'âme du ski. Cette partie du ski n'est pas

5 thermoplastique, la résine époxy est réticulée, de même si elle est en polyuréthane, c'est un polyuréthane rigide.

[Brève description de l'invention]

La présente invention concerne une structure multicouche comprenant
10 une couche transparente à base de polyamide et une couche à base de polyuréthane thermoplastique (TPU).

L'invention concerne aussi un article décoré constitué d'un objet sur lequel on a collé la structure précédente, la couche de polyamide étant à l'extérieur. Le collage peut être effectué par pressage à chaud ou à l'aide d'un
15 adhésif. Le décor peut être déjà existant sur l'objet avant le collage de la structure, on peut aussi décorer la couche de polyamide par sublimation d'encre ou combiner ces deux modes de décor.

Selon une autre forme les structures polyamide / TPU peuvent être collées sur une mousse de polyuréthane ou sur une résine polyuréthane. On
20 peut aussi surmouler la mousse de polyuréthane ou la résine polyuréthane sur la structure polyamide / TPU disposée dans un moule, la couche de polyamide étant du côté de la paroi du moule. La structure obtenue est utile par exemple pour faire des skis ou des chaussures de sport. L'invention concerne aussi ces structures. Avantageusement la couche de polyamide est semi cristalline.
25 Avantageusement la couche de TPU est transparente.

Chacune des couches peut être constituée de plusieurs couches.

La structure de l'invention présente de nombreux avantages.

La couche de polyamide apporte :

- la tenue à l'abrasion,
- 30 • la tenue au choc et notamment à froid,
- la décoration possible par sublimation d'encre grâce à sa température de fusion (ou de transition vitreuse) élevée alors que le TPU et les mélanges de TPU et d'ABS ne peuvent pas être décorés par sublimation d'encre,

5 • la transparence totale avec les PA semi-aromatiques ou semi-cycloaliphatiques et leurs mélanges éventuels avec des polyamides aliphatiques de type PA 11 ou PA 12,

10 • la tenue UV et chimique,

 • l'aspect brillant,

15 • le toucher lisse.

La couche de TPU apporte :

• l'adhésion sur les encres de sérigraphie en particulier l'encre polyuréthane (PU) pour la décoration ces encres pouvant être déposées sur des laques, il y a donc adhésion sur les encres et sur les laques,

15 • l'adhésion sur une mousse PU,

 • le surmoulage par des TPU,

 • La couche de TPU est telle que l'adhésion avec le PA est très bonne,

 • pas de prétraitement nécessaire.

20 **[Description détaillée de l'invention]**

S'agissant de la couche de polyamide elle comprend au moins un polyamide choisi parmi les PA semi-aromatiques ou semi-cycloaliphatiques et les polyamides aliphatiques.

25 Les polyamides aliphatiques peuvent être choisis parmi le PA 11, le PA 12, les polyamides aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone et les copolyamides 11/12 ayant soit plus de 90% de motifs 11 soit plus de 90% de motifs 12.

30 A titre d'exemple de polyamides aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone on peut citer :
le PA 6-12 résultant de la condensation de l'hexaméthylène diamine et de l'acide 1,12-dodecanedioïque,

35 le PA 9-12 résultant de la condensation de la diamine en C9 et de l'acide 1,12-dodecanedioïque,

5 le PA 10-10 résultant de la condensation de la diamine en C10 et de l'acide 1,10-decanedioïque,
le PA 10-12 résultant de la condensation de la diamine en C9 et de l'acide 1,12-dodecanedioïque.

Quant aux copolyamides 11/12 ayant soit plus de 90% de motifs 11 soit 10 plus de 90% de motifs 12, ils résultent de la condensation de l'acide amino 1-undecanoïque avec le lauryllactame (ou l'alpha omega amino acide en C12).

La couche de polyamide peut comprendre aussi des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers, mais il est avantageux que ce soit en proportion n'altérant pas la transparence de cette couche.

15 **Les copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers** résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

- 1) Séquences polyamides à bouts de chaîne diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.
- 20 2) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénéation de séquences polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatiques appelées polyétherdiols.
- 25 3) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides. Les copolymères de l'invention sont avantageusement de ce type.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques 30 proviennent par exemple de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes diamines proviennent par exemple de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'une diamine limiteur de chaîne.

35 Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire. Ces polymères peuvent être

5 préparés par la réaction simultanée du polyéther et des précurseurs des blocs polyamides.

Par exemple, on peut faire réagir du polyétherdiol, des précurseurs de polyamide et un diacide limiteur de chaîne. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très 10 variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon aléatoire (statistique) le long de la chaîne polymère.

On peut aussi faire réagir du polyétherdiamine, des précurseurs de polyamide et un diacide limiteur de chaîne. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très 15 variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon aléatoire (statistique) le long de la chaîne polymère.

La quantité de blocs polyéther dans ces copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers est avantageusement de 10 à 70% en poids du copolymère et de préférence de 35 à 60%.

20 Les blocs polyétherdiols sont soit utilisés tels quels et copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit ils sont aminés pour être transformés en polyéther diamines et condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. Ils peuvent être aussi mélangés avec 25 des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne diacide pour faire les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique.

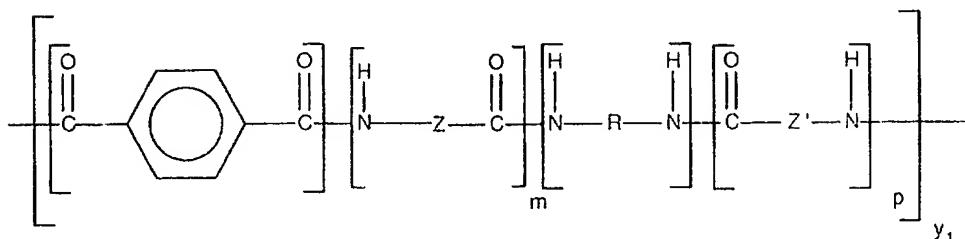
La masse molaire en nombre $\overline{M_n}$ des séquences polyamides est comprise entre 500 et 10000 et de préférence entre 500 et 4000 sauf pour les blocs polyamides du deuxième type. La masse $\overline{M_n}$ des séquences polyéther 30 est comprise entre 100 et 6 000 et de préférence entre 200 et 3 000.

Ces polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers qu'ils proviennent de la copolycondensation de séquences polyamides et polyéthers préparées auparavant ou d'une réaction en une étape présentent, par exemple, une viscosité intrinsèque entre 0,8 et 2,5 mesurée dans le métacrésol à 25°C pour 35 une concentration initiale de 0,8 g/100 ml.

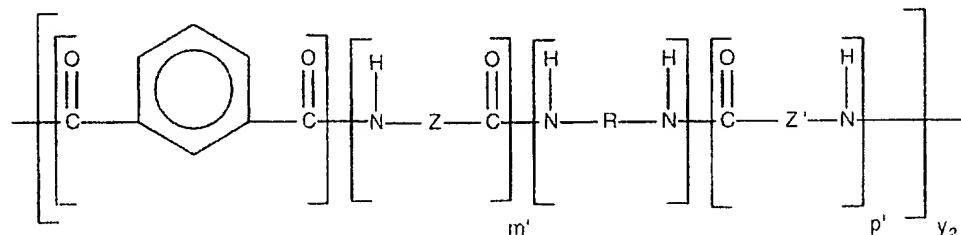
5

On peut citer par exemple la composition comprenant, en poids :

a) de 1 à 99 %, de préférence 5 à 95 %, d'un premier polyamide caractérisé par les enchaînements



et



10

dans lesquels

y_1 et y_2

sont des nombres tels que leur somme $y_1 + y_2$ est comprise entre 10 et 200 et que $y_1/y_1 + y_2 = 0,5$;

m, p, m', p'

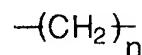
sont des nombres égaux ou supérieurs à 0 ;

15

Z et Z'

dans les motifs aliphatiques
 $-\text{NH-Z-CO-}$ et $-\text{NH-Z'-CO-}$, identiques ou différents

sont soit un segment polyméthylène



20

où n est un nombre entier égal ou supérieur à 6 et de préférence compris entre 7 et 11, soit une séquence contenant une fonction amide résultant de la condensation sensiblement stoechiométrique d'une ou

5 plusieurs diamine(s) aliphatique (s) contenant au moins 4 atomes de carbone entre les fonctions amines et d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s) contenant au moins 4, et de préférence au moins 6, atomes de carbone entre les fonctions acides ;

10 -HN-R-NH- est une diamine cycloaliphatique et/ou aliphatique et/ou arylaliphatique ;

le diacide aromatique pouvant être remplacé jusqu'à 30 % en mole par un diacide carboxylique aliphatique contenant plus de 4, de préférence 6, atomes de carbone entre les fonctions acides ; et

15 b) 99 à 1 %, de préférence 95 à 5 %, d'un polyamide semi-cristallin comprenant au moins 35 %, de préférence 50 %, en poids d'un motif aliphatique défini par la séquence $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n\text{-CO-}$ où n est un nombre entier égal ou supérieur à 6 et de préférence compris entre 7 et 11, éventuellement en tant que partie d'un motif semi-aromatique, et/ou d'un motif aliphatique défini

20 par la séquence contenant une fonction amide résultant de la condensation sensiblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) aliphatique(s) contenant au moins 4 atomes de carbone entre les fonctions amines et d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s) contenant au moins 4, et de préférence au moins 6, atomes de carbone entre les fonctions acides,

25 susceptible d'être obtenue selon un procédé comprenant une étape de mélange desdits premier polyamide et polyamide semi-cristallin à une température supérieure à 300°C, de préférence entre 300° et 400°C. Le polyamide semi-cristallin est de préférence choisi parmi les polyamides aliphatiques cités plus haut et est avantageusement du PA 11 ou du PA 12.

30 Avantageusement cette composition comprend en poids :

40 à 90 % dudit premier polyamide; et

60 à 10 % dudit polyamide semi-cristallin.

De préférence la composition comprend en poids:

50 à 80 % dudit premier polyamide; et

35 50 à 20% dudit polyamide semi-cristallin.

5 On peut encore citer la composition polyamide comprenant un polyamide semi-cristallin et une quantité suffisante de polyamide amorphe présentant une température de transition vitreuse et ne présentant pas de changement de phase pour la rendre transparente et traitable à chaud sans déformation, susceptible d'être obtenue par le mélange de ses constituants à une 10 température supérieure ou égale à 300°C et d'une transformation à une température supérieure ou égale à 300°C, la transparence étant telle que le coefficient de transmission lumineuse est supérieur ou égal à 50%, mesuré à 700 nm et pour une épaisseur de 2 mm.

 Avantageusement cette composition comprend, en poids:

15 65 à 80 % dudit polyamide semi-cristallin; et
 35 à 20 % dudit polyamide amorphe.

 De préférence cette composition comprend, en poids:

68 à 77 % dudit polyamide semi-cristallin; et
32 à 23 % dudit polyamide amorphe.

20 Le polyamide semi-cristallin est de préférence choisi parmi les polyamides aliphatiques cités plus haut et est avantageusement du PA 11 ou du PA 12.

 On peut encore citer la composition transparente comprenant en poids, le total étant 100%:

25 • 5 à 40% d'un polyamide amorphe (B) qui résulte essentiellement de la condensation:

- soit d'au moins une diamine choisie parmi les diamines cycloaliphatiques et les diamines aliphatiques et d'au moins un diacide choisi, parmi les diacides cycloaliphatiques et les diacides aliphatiques, l'un au moins de ces motifs diamines ou diacides étant cycloaliphatique,
- soit d'un acide alpha omega amino carboxylique cycloaliphatique,
- soit d'une combinaison de ces deux possibilités,
- et éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi les acides alpha omega amino carboxyliques ou les éventuels

5 lactames correspondants, les diacides aliphatiques et les diamines aliphatiques,

- 0 à 40% d'un polyamide souple (C) choisi parmi les copolymères à blocs polyamides et blocs polyether et les copolyamides,
- 0 à 20% d'un compatibilisant (D) de (A) et (B),
- 10 • 0 à 40% d'un modifiant souple (M),
- avec la condition que (C)+(D)+(M) est compris entre 0 et 50%,
- le complément à 100% d'un polyamide (A) semi cristallin.

15 Le polyamide semi-cristallin est de préférence choisi parmi les polyamides aliphatiques cités plus haut et est avantageusement du PA 11 ou du PA 12.

On peut encore citer la composition transparente comprenant en poids, le total étant 100%:

- 5 à 40% d'un polyamide amorphe (B) qui résulte essentiellement de la condensation d'au moins une diamine éventuellement cycloaliphatique, d'au moins un diacide aromatique et éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi :

les acides alpha omega amino carboxyliques,

les diacides aliphatiques,

les diamines aliphatiques,

- 25 • 0 à 40% d'un polyamide souple (C) choisi parmi les copolymères à blocs polyamides et blocs polyether et les copolyamides,
- 0 à 20% d'un compatibilisant (D) de (A) et (B),
- (C)+(D) est compris entre 2 et 50%
- avec la condition que (B)+(C)+(D) n'est pas inférieur à 30%,
- 30 • le complément à 100% d'un polyamide (A) semi cristallin.

Le polyamide semi-cristallin est de préférence choisi parmi les polyamides aliphatiques cités plus haut et est avantageusement du PA 11 ou du PA 12.

35 Dans ces deux dernières compositions les termes "transparent", "polyamide", "semi-cristallin" et "amorphe" ont les définitions suivantes :

5 Le terme "transparent" correspond à un coefficient de transmission lumineuse supérieur ou égal à 50 %, mesuré à 560 nm et pour une épaisseur de 2 mm. Préférentiellement il est $\geq 80\%$.

10 Le terme "polyamide" employé dans la présente description couvre aussi les copolyamides, pouvant contenir des tiers monomères en une proportion 10 n'affectant pas les qualités essentielles des polyamides.

Le terme "semi-cristallin" couvre les (co)polyamides présentant à la fois une température de transition vitreuse Tg et une température de fusion Tf.

15 Le terme "amorphe" couvre des polyamides qui passent à l'état liquide ou fondu donc qui peuvent se mettre en oeuvre, au-dessus de leur Tg. Ces polymères n'ont a priori pas de Tf en DSC. Toutefois ils peuvent en avoir une mais son intensité est alors négligeable et n'affecte pas le caractère essentiellement amorphe du polymère.

20 **S'agissant de la couche de TPU**, ces TPU sont constitués de blocs polyéthers souples qui sont des restes de polyetherdiols et de blocs rigides (polyuréthanes) qui résultent de la réaction d'au moins un diisocyanate avec au moins un diol court. Le diol court allongeur de chaîne peut être choisi dans le groupe constitué du neopentylglycol, du cyclohexanediméthanol et des glycols aliphatiques de formule HO(CH₂)_nOH dans laquelle n est un entier valant de 2 à 10. Les blocs polyuréthanes et les blocs polyéthers sont reliés par des 25 liaisons résultant de la réaction des fonctions isocyanates avec les fonctions OH du polyétherdiol.

30 On peut encore citer les polyesteruréthanes par exemple ceux comprenant des motifs diisocyanates, des motifs dérivés de polyesters diols amorphes et des motifs dérivés d'un diol court allongeur de chaîne. Ils peuvent contenir des plastifiants.

Le TPU peut être en mélange avec des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers et/ou des résines vinyle aromatique.

35 **S'agissant de la résine vinyle aromatique**, par monomère vinylaromatique au sens de la présente invention, on entend un monomère aromatique à insaturation éthylénique tel que le styrène, le vinyltoluène, l'alphaméthylstyrène, le méthyl-4-styrène, le méthyl-3-styrène, le méthoxy-4-

5 styrène, l'hydroxyméthyl-2-styrène, l'éthyl-4-styrène, l'éthoxy-4-styrène, le diméthyl-3,4-styrène, le chloro-2-styrène, le chloro-3-styrène, le chloro-4-méthyl-3-styrène, le tert.-butyl-3-styrène, le dichloro-2,4-styrène, le dichloro-2,6-styrène et le vinyl-1-naphtalène. La résine vinyle aromatique est avantageusement un polymère styrénique.

10 A titre d'exemple de polymère styrénique on peut citer le polystyrène, le polystyrène modifié par des élastomères, les copolymères du styrène et de l'acrylonitrile (SAN), le SAN modifié par des élastomères, l'ABS qu'on obtient par exemple par greffage (graft-polymérisation) de styrène et d'acrylonitrile sur un tronc de polybutadiène ou de copolymère butadiène-acrylonitrile, les 15 mélanges de SAN et d'ABS, l'ABS modifié par des élastomères, le SAN modifié par des élastomères et les mélanges de SAN et d'ABS modifiés par des élastomères. Les élastomères mentionnés ci dessus peuvent être par exemple l'EPR (abréviation d'éthylène-propylène-rubber ou élastomère éthylène-propylène), l'EPDM (abréviation d'éthylène-propylène-diène rubber ou 20 élastomère éthylène-propylène-diène), le polybutadiène, le copolymère acrylonitrile-butadiène, le polyisoprène, le copolymère isoprène-acrylonitrile. Ces élastomères sont utiles pour améliorer le choc à froid.

Le polystyrène choc peut être obtenu (i) soit par mélange de polystyrène avec des élastomères tels que le polybutadiène, des copolymères du butadiène 25 et de l'acrylonitrile, du polyisoprène ou des copolymères de l'isoprène et de l'acrylonitrile (ii) soit plus habituellement par greffage de styrène (graft-polymérisation) sur un tronc de polybutadiène ou de copolymère butadiène-acrylonitrile.

Dans les polymères styréniques qu'on vient de citer une partie du 30 styrène peut être remplacée par des monomères insaturés copolymérisables avec le styrène, à titre d'exemple on peut citer l'alpha-methylstyrène et les esters (meth)acryliques. Comme exemples des copolymères du styrène, on peut encore citer le chloropolystyrène, le poly-alpha-méthylstyrène, les copolymères styrène-chlorostyrène, les copolymères styrène-propylène, les 35 copolymères styrène-butadiène, les copolymères styrène-isoprène, les copolymères styrène-chlorure de vinyle, les copolymères styrène-acétate de

5 vinyle, les copolymères styrène-acrylate d'alkyle (acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'octyle, de phényle), les copolymères styrène - méthacrylate d'alkyle (méthacrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, de phényle), les copolymères styrène - -chloroacrylate de méthyle et les copolymères styrène - acrylonitrile - acrylate d'alkyle. Dans ces copolymères, la teneur en comonomères va 10 généralement jusqu'à 20% en poids. La présente invention concerne aussi des polystyrènes metallocènes à haut point de fusion. Avantageusement la résine vinyle aromatique est l'ABS et les mélanges de SAN et d'ABS.

La proportion de TPU dans la couche de TPU peut être quelconque pourvu qu'elle soit supérieure à 1% en poids et avantageusement d'au moins 15 20 %.

Selon une forme particulière la couche de polyamide est constituée de 2 couches, une couche extérieure constituée d'un polyamide choisi parmi les PA semi-aromatiques ou semi-cycloaliphatiques et les polyamides aliphatiques, et par exemple soit une couche de copolymères à blocs polyamides et blocs 20 polyéthers pouvant contenir un anti UV soit une couche d'un polyamide choisi parmi les PA semi-aromatiques ou semi-cycloaliphatiques et les polyamides aliphatiques et pouvant contenir un anti UV. c'est à dire que la structure de l'invention est une structure multicouche comprenant successivement une couche extérieure constituée d'un polyamide choisi parmi les PA semi- 25 aromatiques ou semi-cycloaliphatiques et les polyamides aliphatiques, une couche intermédiaire qui est soit une couche de copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers pouvant contenir un anti UV soit une couche d'un polyamide choisi parmi les PA semi-aromatiques ou semi-cycloaliphatiques et les polyamides aliphatiques et pouvant contenir un anti UV et une couche à 30 base de polyuréthane thermoplastique (TPU).

[Exemples]

Tableau 1

	Couche supérieure	Couche inférieure	Couche intermédiaire	Transparence	Adhérence	Décoration
Contre exemple 1	PA12			<50%	Non	Oui
Contre exemple 2	PA11-1			>50%	Non	Oui
Contre exemple 3	TPU-1			>50%	Oui	Non
Contre exemple 4	TPU+ABS			>50%	Oui	Non
Exemple 1	PA11-1	TPU-1		>50%	Oui	Oui
		TPU-1 + 10%				
Exemple 2	PA11-1	TPU-1 + 50% PEBA2		>50%	Oui	Oui
Exemple 3	PA11-1	TPU-1 + 50% PEBA2		>50%	Oui	Oui
Exemple 4	PA11-1	TPU-1 PEBA2		>50%	Oui	Oui
Exemple 5	PA11-1	TPU-1 PEBA1		>50%	Oui	Oui
Exemple 6	PA11-1	TPU-1 TPU-2		>50%	Oui	Oui
Exemple 7	PA11-1 + 20%PEBA1	TPU-1		>50%	Oui	Oui
Exemple 8	PA11-2	TPU-1		>50%	Oui	Oui
Exemple 9	PA11-3	TPU-1		>50%	Oui	Oui
Exemple 10	PA12-1	TPU-1		>50%	Oui	Oui
Exemple 11	PA12-2	TPU-1		>50%	Oui	Oui
Exemple 12	PA11-4	TPU-1		>50%	Oui	Oui

NB : les mélanges sont préférentiellement fabriqués lors d'une étape antérieure de compoundage mais peuvent aussi être réalisés en même temps que l'étape de mise en oeuvre

Tableau 1 (suite)

	Couche supérieure	Couche inférieure	Couche intermédiaire	UV	Choc	Endurance	Cohésion
Contre exemple 1	PA12			bon	bon	bon	bon
Contre exemple 2	PA11-1			bon	bon	très bon	
Contre exemple 3	TPU-1			faible	bon	faible	
Contre exemple 4	TPU+ABS			faible	faible	faible	
Exemple 1	PA11-1	TPU-1		bon	bon	très bon	bon
		TPU-1 + 10% PEBA2		bon	bon	très bon	très bon
Exemple 2	PA11-1	TPU-1 + 50% PEBA2		bon	bon	très bon	très bon
Exemple 3	PA11-1	TPU-1	PEBA2	bon	bon	très bon	très bon
Exemple 4	PA11-1	TPU-1	PEBA1	bon	bon	très bon	très bon
Exemple 5	PA11-1	TPU-1	TPU-2	très bon	bon	très bon	bon
Exemple 6	PA11-1	TPU-1		bon	bon	très bon	bon
Exemple 7	PA11-1 + 20%PEBA1	TPU-1		bon	bon	très bon	très bon
Exemple 8	PA11-2	TPU-1		bon	bon	très bon	très bon
Exemple 9	PA11-3	TPU-1		bon	bon	très bon	bon
Exemple 10	PA12-1	TPU-1		bon	bon	très bon	bon
Exemple 11	PA12-2	TPU-1		bon	bon	très bon	bon
Exemple 12	PA11-4	TPU-1		bon	bon	très bon	très bon

Références des produits et définitions

Transparence = transmission lumineuse à 560nm pour un objet d'épaisseur 2mm
Décoration = aptitude à être décoré par sublimation
UV = tenue au rayonnement UV
Choc = tenue au choc à basse température (0°C-40°C)
Endurance = aptitude à résister aux agressions mécaniques extérieures: abrasion par du sable, coup d'objet (exemple baton de ski, carre de ski)
Cohésion = cohésion entre les couches sup et inf
PA12 = polyamide 11 de Mw 45000 à 55000
PA11-1 = mélange de polyamide 11 de Mw 45000 à 55000 et de 35% de PASA
TPU-1 = polyuréthane thermoplastique sur base éther de dureté shore A = 85
TPU-2 = TPU-1 très fortement stabilisé par des anti-UV
PA11-2 = mélange de polyamide 11 de Mw 45000 à 55000 et de 35% de PAC2 et de 20% de PEBA1
PA11-3 = mélange de polyamide 11 de Mw 45000 à 55000 et de 35% de PAC2
PA11-4 = mélange de polyamide 11 de Mw 45000 à 55000 et de 25% de PAC2 et de 6% d' AX8840
PA12-1 = mélange de polyamide 12 de Mw 45000 à 55000 et de 30% de PAC1
PA12-2 = mélange de polyamide 12 de Mw 45000 à 55000 et de 30% de PASA et de 20% de PA11
PAC1 = polyamide amorphe à base de monomères cycloaliphatiques et aliphatiques, polyamide-IPD.12/12, composé en masse de 75% d'IPD.12 et 25% de 12 (Lactame 12). L'IPD étant l'isophoronediamine
PAC2 = polyamide amorphe à base de monomères cycloaliphatiques et aliphatiques, polyamide-IPD.10/12, composé en masse de 80% d'IPD.10 et 20% de 12 (Lactame 12). L'IPD étant l'isophoronediamine
PASA = polyamide semi-aromatique amorphe PA-12/BMACM, TA/BMACM, IA synthétisé par polycondensation à l'état fondu à partir de bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BMACM), de lauryllactame (L12) et d'acides iso- et téréphthalique (IA et TA) dans un rapport molétaire 1/10,3/0,7.
PEBA1 = un copolymère à blocs PA 12 de 5000 et blocs PTMG de 650 et de MFI 4 à 10 (g/10 min à 235°C sous 1kg.)
PEBA2 = un copolymère à blocs PA 12 de 1000 et blocs PTMG de 1000 et de MFI 4 à 10 (g/10 min à 235°C sous 1kg.)
AX8840 = Lotader®AX8840 un copolymère éthylène- méthacrylate de glycidyle de proportions en poids 92 / 8 de MFI à 190°C sous 2,16 kg compris entre 4 et 6, produit par la société Atofina

5 **Revendications**

1 Structure multicouche comprenant une couche transparente à base de polyamide et une couche à base de polyuréthane thermoplastique (TPU).

10

2 Structure selon la revendication 1 dans laquelle la couche de polyamide comprend au moins un polyamide choisi parmi les PA semi-aromatiques ou semi-cycloaliphatiques et les polyamides aliphatiques.

15

3 Structure selon la revendication 2 dans laquelle les polyamides aliphatiques peuvent être choisis parmi le PA 11, le PA 12, les polyamides aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone et les copolyamides 11/12 ayant soit plus de 90% de motifs 11 soit plus de 90% de motifs 12.

20

4 Structure selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la couche de polyamide peut comprendre aussi des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers.

25

5 Structure selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le TPU peut être en mélange avec des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers et/ou des résines vinyle aromatique.

30

6 Structure selon la revendication 5 dans laquelle la résine vinyle aromatique est l'ABS et les mélanges de SAN et d'ABS pouvant contenir des élastomères.

35

7 Structure selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la couche de polyamide est constituée de 2 couches, une couche extérieure constituée d'un polyamide choisi parmi les PA semi-aromatiques ou

5 semi-cycloaliphatiques et les polyamides aliphatiques, et soit une couche de copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers pouvant contenir un anti UV soit une couche d'un polyamide choisi parmi les PA semi-aromatiques ou semi-cycloaliphatiques et les polyamides aliphatiques et pouvant contenir un anti UV.

10

8 Article décoré constitué d'un objet sur lequel on a collé la structure de l'une quelconque des revendications précédentes, la couche de polyamide étant à l'extérieur.

15

9 Article selon la revendication 8 décoré par sublimation d'encre dans la couche de polyamide.

10
20

10 Structure constituée soit par le collage de la structure polyamide / TPU sur une mousse de polyuréthane ou une résine de polyuréthane soit par le surmoulage de la mousse de polyuréthane ou la résine polyuréthane sur la structure polyamide / TPU disposée dans un moule, la couche de polyamide étant du coté de la paroi du moule.

semi-cycloaliphatiques et les polyamides aliphatiques, et soit une couche de copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers pouvant contenir un anti UV soit une couche d'un polyamide choisi parmi les PA semi-aromatiques ou semi-cycloaliphatiques et les polyamides aliphatiques et 5 pouvant contenir un anti UV.

8 Article décoré constitué d'un objet sur lequel on a collé la structure de l'une quelconque des revendications précédentes, la couche de polyamide étant à l'extérieur.

10

9 Article selon la revendication 8 décoré par sublimation d'encre dans la couche de polyamide.

10 Structure constituée soit par le collage de la structure polyamide / 15 TPU selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, sur une mousse de polyuréthane ou une résine de polyuréthane soit par le surmoulage de la mousse de polyuréthane ou la résine polyuréthane sur la structure polyamide / TPU selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, disposée dans un moule, la couche de polyamide étant du côté de la paroi du moule.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1/1

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AM 1983 HN/CB	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		Q3 12221	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) STRUCTURES MULTICOUCHES POLYAMIDE / POLYURETHANE POUR ARTICLES DECORES			
LE(S) DEMANDEUR(S) : ATOFINA 4-8, cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LACROIX	
Prénoms		Christophe	
Adresse	Rue	Haimeau les Verrières	
	Code postal et ville	27700	HARQUENCY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		MONTANARI	
Prénoms		Thibault	
Adresse	Rue	25 Rue Gaston Follope	
	Code postal et ville	27300	BERNAY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
20 Octobre 2003 Henry NEEL			